

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

#4616
10/725,860 ✓

(11)Publication number : *AH* 08-167425
(43)Date of publication of application : 25.06.1996

(51)Int.Cl. H01M 10/36
H01M 10/38

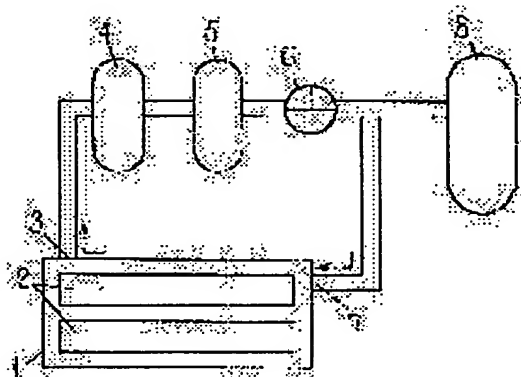
(21)Application number : 06-308695 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 13.12.1994 (72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
AOTANI NOBORU
IWAMOTO KAZUYA
KONDO SHIGEO

(54) MANUFACTURE OF TOTAL SOLID LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the deterioration of battery performance, and restrain manufacturing cost by assembling a total solid lithium battery in a reproduced argon gas atmosphere.

CONSTITUTION: A total solid lithium battery assembling line 2 is arranged in a box 1 filled with reproduced argon gas. This gas is sent to a refrigerating drier 4 from an outflow port 3, and after it is dehydrated, oxygen is removed by a deoxidizing device 5, and the gas is pressurized by a pressurizing pump 6 and again sent into the box 1 from an inflow port 7. At this time, when internal pressure in the box 1 is reduced, pure argon gas is sent and replenished from a vessel 8.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-167425

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 M 10/36
10/38

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-308695
(22) 出願日 平成6年(1994)12月13日

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 高田 和典
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 育谷 登
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 岩本 和也
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

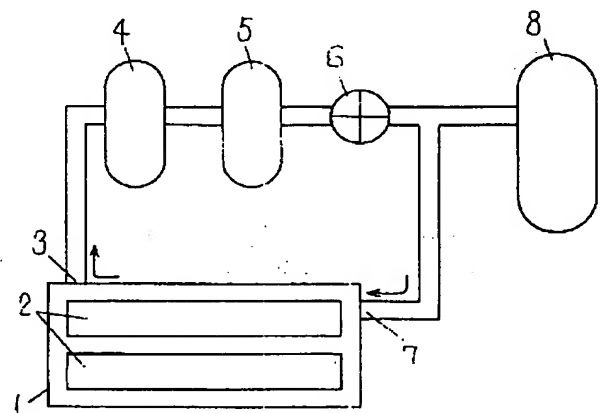
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウム電池の製造法

(57) 【要約】

【目的】 全固体リチウム電池の性能を低下させることなく低コストで組み立てることのできる製造法を提供する。

【構成】 冷凍乾燥器4による脱水工程と、加熱した金属銅にアルゴンガスを通じる脱酸素装置5による脱酸素工程を備えたアルゴンガス再生装置を用いて再生したアルゴンガスの雰囲気下で全固体リチウム電池の組み立てを行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質層が硫化物を主体とするリチウムイオン導電性固体電解質であり、前記固体電解質層を一对の電極がはさみ接して構成される全固体リチウム電池の組み立てを、再生アルゴンガス雰囲気下で行うことを特徴とする全固体リチウム電池の製造法。

【請求項 2】 再生アルゴンガスが、アルゴンガスの脱水工程を経て再生されることを特徴とする請求項 1 記載の全固体リチウム電池の製造法。

【請求項 3】 再生アルゴンガスが、アルゴンガスの脱酸素工程を経て再生されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の全固体リチウム電池の製造法。

【請求項 4】 硫化物を主体とするリチウムイオン導電性固体電解質が、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなる固体電解質であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の全固体リチウム電池の製造法。

【請求項 5】 硫化物を主体とするリチウムイオン導電性固体電解質が、リチウム酸化物あるいはリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなるリチウムイオン導電性固体電解質であることを特徴とする請求項 4 記載の全固体リチウム電池の製造法。

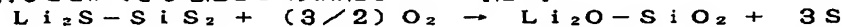
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解質としてリチウムイオン導電性固体電解質を用いた全固体リチウム電池の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の普及にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム二次電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として実用化さ



【0009】したがって、全固体リチウム電池の組み立てには、アルゴンガスやヘリウムガスなどの不活性ガスを用いる必要がある。しかし、これらのガスの価格が高いものであるため、全固体リチウム電池の製造に用いた場合には製造コストが高いものになるという課題を有していた。

【0010】本発明はこれらの課題を解決するものであり、製造コストの低い全固体リチウム電池の製造法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 これらの課題を解決するために本発明の全固体リチウム電池の製造法は、固体電解質層が硫化物を主体とするリチウムイオン導電性固体電解質であり、前記固体電解質を一对の電極がはさみ接

*れつつある。

【0003】しかしながら、リチウム電池は電解質として有機溶媒を用いることから、電池が短絡するなど不測の事態が生じた際には発火等の危険性を皆無とすることができない。リチウム電池の安全性を高めるための方法の一つは、電解質として不燃性の材料である固体電解質を用い、電池を不燃性材料のみより構成する方法であり、現在全固体リチウム電池の研究開発が各方面で行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 全固体リチウム電池の負極活物質としては、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金などが用いられるが、これらの材料のリチウムは酸素あるいは窒素と接触することにより（化1）ならびに（化2）に示した反応で、各々酸化リチウムならびに窒化リチウムを生成する。

【0005】

【化1】



【0006】

【化2】



【0007】また、全固体リチウム電池電解質として用いられるリチウムイオン導電性固体電解質の中で、硫化物系非晶質固体電解質は 10^{-3} /cm前後の高いイオン導電率を示しており、全固体リチウム電池用の電解質として好適なものの一つである。しかし、これら硫化物系非晶質固体電解質は、酸素と接触することにより反応する。例えば、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなる固体電解質は、（化3）に示したように酸素との接触により固体電解質中の硫黄と気相の酸素との交換反応が生じ、その結果、固体電解質のイオン導電率が低下する。

【0008】

【化3】



して構成される全固体リチウム電池の組み立てを、再生アルゴンガス雰囲気下で行う。

【0012】また、再生アルゴンガスは、脱水工程を経たものを用いる。さらに、再生アルゴンガスは、脱酸素工程を経たものを用いる。

【0013】また、硫化物を主体とするリチウムイオン導電性固体電解質として、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなる固体電解質を用いる。

【0014】さらに、硫化物を主体とするリチウムイオン導電性固体電解質として、リチウム酸化物あるいはリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含むリチウムイオン導電性固体電解質を用いる。

【0015】

【作用】再生アルゴンガスは、純アルゴンガスに比べて不純物の濃度は高いものであるが、硫化物系固体電解質あるいは金属リチウムに対して不活性であるため、電解質として硫化物系固体電解質を用い、負極活物質として金属リチウムあるいはリチウム合金を用いた場合でも、再生したアルゴンガスを用いることで、製造コストを押さえ、かつ固体電解質や負極活物質との反応による電池性能の低下のない全固体リチウム電池を製造することができる。

【0016】また、再生アルゴンガスとしてアルゴンガスの脱水工程を経て再生されたものを用いると、水分との反応性の高い全固体リチウム電池の固体電解質および負極活物質の反応を抑制することができる。

【0017】さらに、再生アルゴンガスとしてアルゴンガスの脱酸素工程を経て再生されたものを用いると、全固体リチウム電池の固体電解質が酸素と反応してイオン導電性が低下するのを抑制することができる。

【0018】また、簡便な再生装置により再生した再生アルゴンガス中の水分や酸素などの不純物の濃度は、純アルゴンガスに比べ高い値を示すため、再生アルゴンガス下で製造される全固体リチウム電池としては、これら不純物の影響を受けにくい、より安定な材料より構成されるものが望ましい。

【0019】硫化物を主体とする固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ などがあるが、その中でも特に硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなる固体電解質が再生アルゴンガス中の不純物の影響を受けにくい。このため、再生アルゴンガス下で製造される全固体リチウム電池としては、硫化物を主体とする固体電解質として、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなる固体電解質を用いることが好ましい。

【0020】さらには、リチウム酸化物あるいはリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなるリチウムイオン導電性固体電解質は、硫化物ガラスの構造の硫黄の一部が酸素により置換された構造であり、安定なガラス骨格を形成する。そのため、再生アルゴンガス中に水分あるいは酸素などの不純物が存在した場合でも安定性が良いことから、再生アルゴンガス下で製造される全固体リチウム電池としては、硫化物を主体とする固体電解質として、リチウム酸化物あるいはリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなる固体電解質を用いることが好ましい。

【0021】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0022】（実施例1）本実施例では、アルゴンガスの脱水工程として冷凍乾燥機による脱水、脱酸素工程と

して加熱した金属銅にアルゴンガスを通ずる脱酸素装置による脱酸素の各工程を備えたアルゴンガス再生装置を備えた電池組み立て装置を用い、全固体リチウム電池の組み立てを行ったものについて説明する。

【0023】図1に本発明による全固体リチウム電池組み立て装置の模式図を示す。図中1は再生アルゴンガスにより満たされているアルゴンガスボックスであり、この中に全固体リチウム電池組み立てライン2が設置されている。ここで使用されるアルゴンガスは、ガス流出口3より冷凍乾燥器4に送られ脱水された後、脱酸素装置5で酸素が取り除かれ、加圧ポンプ6により加圧され、ガス流入口7よりアルゴンガスボックス1中に再び送られる。このときアルゴンガスボックス1中の内圧低下時には補充用アルゴンガス容器8より純アルゴンガスが送られ補充される。

【0024】上記の電池組み立て装置を用いて、硫化物を主体とする固体電解質として $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン導電性非晶質固体電解質、正極活物質として TiS_2 で表される二硫化チタン、負極活物質として金属リチウムを用い、下記のように全固体リチウム電池を構成した。

【0025】まず、硫化物系リチウムイオン導電性固体電解質 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ は、以下のように合成した。

【0026】硫化リチウム(Li_2S)と硫化ケイ素(SiS_2)をモル比で3:2に混合し、その混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝を縦型炉中に入れアルゴンガス気流中で 950°C まで加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間加熱の後、融液を双ローラーにより急冷し、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン導電性非晶質固体電解質を得た。

【0027】正極活物質である TiS_2 は、市販の特級試薬を用い、固体電解質と重量比で1:1の割合で混合し、正極とした。

【0028】負極としては、市販の金属リチウム箔（厚み 0.1mm ）を用いた。これらの固体電解質、正極、負極を図1の電池組み立てライン2に持ち込み、全固体リチウム電池の構成を行った。

【0029】図2に構成した全固体リチウム電池の断面図を示す。上記で得た正極9と $10\text{mm}\phi$ の大きさに打ち抜いた金属リチウム箔の負極10を、固体電解質($0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$)層11を介して $10\text{mm}\phi$ の円筒状に一体に加圧成形した。その後、正極リード12、負極リード13をカーボンペースト14により接着し、全体を封止樹脂15により封止し、全固体リチウム電池を得た。

【0030】比較のために、図1に示した電池組み立て装置の冷凍乾燥器4と脱酸素装置5を作動させず、補充用アルゴンガス容器7から補充される純アルゴンガスのみによりアルゴンボックス1内の雰囲気制御し、この

組み立て装置内で上記と同様の方法で全固体リチウム電池の組み立てを行った。なお電池組み立て中のアルゴンガスの露点は -30°C 以下、酸素含有量は 0.1% 以下となるようにアルゴンガス再生装置の作動ならびに補充用アルゴンガス容器からの補充を行った。

【0031】このようにして得た全固体リチウム電池の*

	再生アルゴンガス中で組み立てた全固体リチウム電池	純アルゴンガス中で組み立てた全固体リチウム電池
内部インピーダンス (Ω)	720	886
放電容量 (mAh)	9.0	9.2

【0033】この結果より、再生アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池も、純アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池もほとんど同等の特性を示すことがわかった。また、電池構成中の補充用アルゴンガス容器からの純アルゴンガスの消費量は、再生アルゴンガスを用いたアルゴンガスボックスでは1時間

【0034】以上のように、本発明によると高価な純アルゴンガスの消費量を減らし、低コストで全固体リチウム電池を構成できることがわかった。

【0035】(実施例2) 本実施例においては、全固体リチウム電池の電解質として実施例1で用いた $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ に代えて、リチウム酸化物あるいはリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合

*性能を、内部インピーダンスと放電容量を測定し調べた。電池の内部インピーダンスは交流インピーダンス法により測定し、放電容量は $50\mu\text{A}$ の定電流で 1.8V まで放電し測定した。(表1)にその結果を示す。

【0032】

【表1】

※物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなるリチウムイオン導電性固体電解質の一つである $0.02\text{Li}_3\text{PO}_4-0.59\text{Li}_2\text{S}-0.39\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン導電性非晶質固体電解質を用いた以外は実施例1と同様の方法で、再生アルゴンガスを用いる電池組み立て装置内で全固体リチウム電池の組み立てを行った。また、比較のために再生アルゴンガスを使用せずに、純アルゴンガスのみの雰囲気下で全固体リチウム電池を構成した。

【0036】このようにして得た全固体リチウム電池の性能を、実施例1と同様の方法で内部インピーダンスと放電容量を測定し調べた。(表2)に本発明の電池ならびに比較の電池のインピーダンスと放電容量を示す。

【0037】

【表2】

	再生アルゴンガス中で組み立てた全固体リチウム電池	純アルゴンガス中で組み立てた全固体リチウム電池
内部インピーダンス (Ω)	619	617
放電容量 (mAh)	9.4	9.6

【0038】この結果より、再生アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池も、純アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池もほとんど同等の特性を示すことがわかった。また、電池構成中のアルゴンガス補充装置からの純アルゴンガスの消費量は、実施例1の場合と同じであった。

【0039】また、実施例1では再生アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池と純アルゴンガス下で構成した全固体リチウム電池のインピーダンスは前者が 24Ω 大きいものであったが、実施例2の電池での差は 2Ω だけであった。これは、実施例2では全固体リチウム電池の電解質として、不純物に対して安定性のある

リチウム酸化物あるいはリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなるリチウムイオン導電性固体電解質の一つである $0.02\text{Li}_3\text{PO}_4-0.59\text{Li}_2\text{S}-0.39\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン導電性非晶質固体電解質を用いたためである。

【0040】以上のように、本発明によると高価な純アルゴンガスの消費量を減らして低コストで全固体リチウム電池を構成できることがわかった。

【0041】(実施例3) 本実施例においては、全固体リチウム電池の電解質として実施例1で用いた $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ に代えて、リチウム酸化物あるい

はリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなるリチウムイオン導電性固体電解質の一つである $0.04\text{Li}_4\text{SiO}_4-0.58\text{Li}_2\text{S}-0.38\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン導電性非晶質固体電解質を用いた以外は実施例1と同様の方法で、再生アルゴンガスを用いる電池組み立て装置内で全固体リチウム電池の組み立てを行った。また、比較のために再生アルゴンガスを使用せずに、純アルゴンガスのみの雰囲気下で全固体リチウム電池を構成した。

【0042】このようにして得た全固体リチウム電池の性能を、実施例1と同様の方法で内部インピーダンスと放電容量を測定し調べた。

【0043】この結果、再生アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池も、純アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池もほとんど同等の特性を示すことがわかった。また、電池構成中のアルゴンガス補充装置からの純アルゴンガスの消費量は、実施例1の場合と同じであった。

【0044】以上のように、本発明によると高価なアルゴンガスの消費量を減らして低コストで全固体リチウム電池を構成できることがわかった。

【0045】(実施例4) 本実施例においては、全固体リチウム電池の電解質として実施例1で用いた $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ に代えて、リチウム酸化物あるいはリチウム酸素酸塩より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み、硫化リチウムと硫化ケイ素を含む物質よりなるリチウムイオン導電性固体電解質の一つである $0.02\text{Li}_2\text{O}-0.59\text{Li}_2\text{S}-0.39\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン導電性非晶質固体電解質を用いた以外は実施例1と同様の方法で、再生アルゴンガスを用いる電池組み立て装置内で全固体リチウム電池の組み立てを行った。また、比較のために再生アルゴンガスを使用せずに、純アルゴンガスのみの雰囲気下で全固体リチウム電池を構成した。

【0046】このようにして得た全固体リチウム電池の性能を、実施例1と同様の方法で内部インピーダンスと放電容量を測定し調べた。

【0047】この結果、再生アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池も、純アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池もほとんど同等の特性を示すことがわかった。また、電池構成中のアルゴンガス補充用装置からの純アルゴンガスの消費量は、実施例1の場合と同じであった。

【0048】以上のように、本発明によると高価な純アルゴンガスの消費量を減らして低コストで全固体リチウム電池を構成できることがわかった。

【0049】(実施例5) 本実施例においては、正極活物質として LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウム

を用いた以外は実施例1と同様の方法で、再生アルゴンガスを用いる電池組み立て装置内で全固体リチウム電池の組み立てを行った。また、比較のために再生アルゴンガスを使用せずに、純アルゴンガスのみの雰囲気下で全固体リチウム電池を構成した。

【0050】ただし、正極活物質である LiCoO_2 は、酸化コバルト(Co_3O_4)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)を混合し、大気中で 900°C で焼成することにより合成した。このコバルト酸リチウムと固体電解質と導電材としてアセチレンブラックを重量比で48:48:4の割合で混合したものを正極として用いた。

【0051】このようにして得た全固体リチウム電池の性能を、実施例1と同様の方法で内部インピーダンスを測定し調べた。さらに、4.3V~2.5Vの電圧範囲で充放電試験を行い放電容量を測定した。

【0052】この結果、再生アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池も、純アルゴンガス雰囲気下で構成した全固体リチウム電池もほとんど同等の特性を示すことがわかった。また、電池構成中のアルゴンガス補充装置からの純アルゴンガスの消費量は実施例1の場合と同じであった。

【0053】以上のように、本発明によると高価なアルゴンガスの消費量を減らして低コストで全固体リチウム電池を構成できることがわかった。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電池の性能を低下させることなく、低コストで全固体リチウム電池の組み立てを行うことができた。

【図面の簡単な説明】

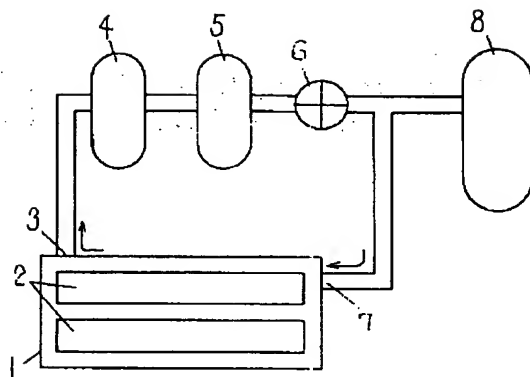
【図1】本発明の一実施例における全固体リチウム電池組み立て装置の模式図。

【図2】本発明の一実施例における全固体リチウム電池の断面図。

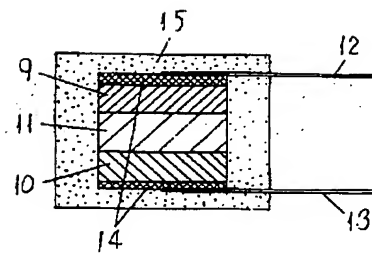
【符号の説明】

- 1 アルゴンガスボックス
- 2 電池組み立てライン
- 3 ガス流出口
- 4 冷凍乾燥器
- 5 脱酸素装置
- 6 加圧ポンプ
- 7 ガス流入口
- 8 補充用アルゴンガス容器
- 9 正極
- 10 負極
- 11 固体電解質層
- 12 正極リード
- 13 負極リード
- 14 カーボンペースト
- 15 封止樹脂

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内